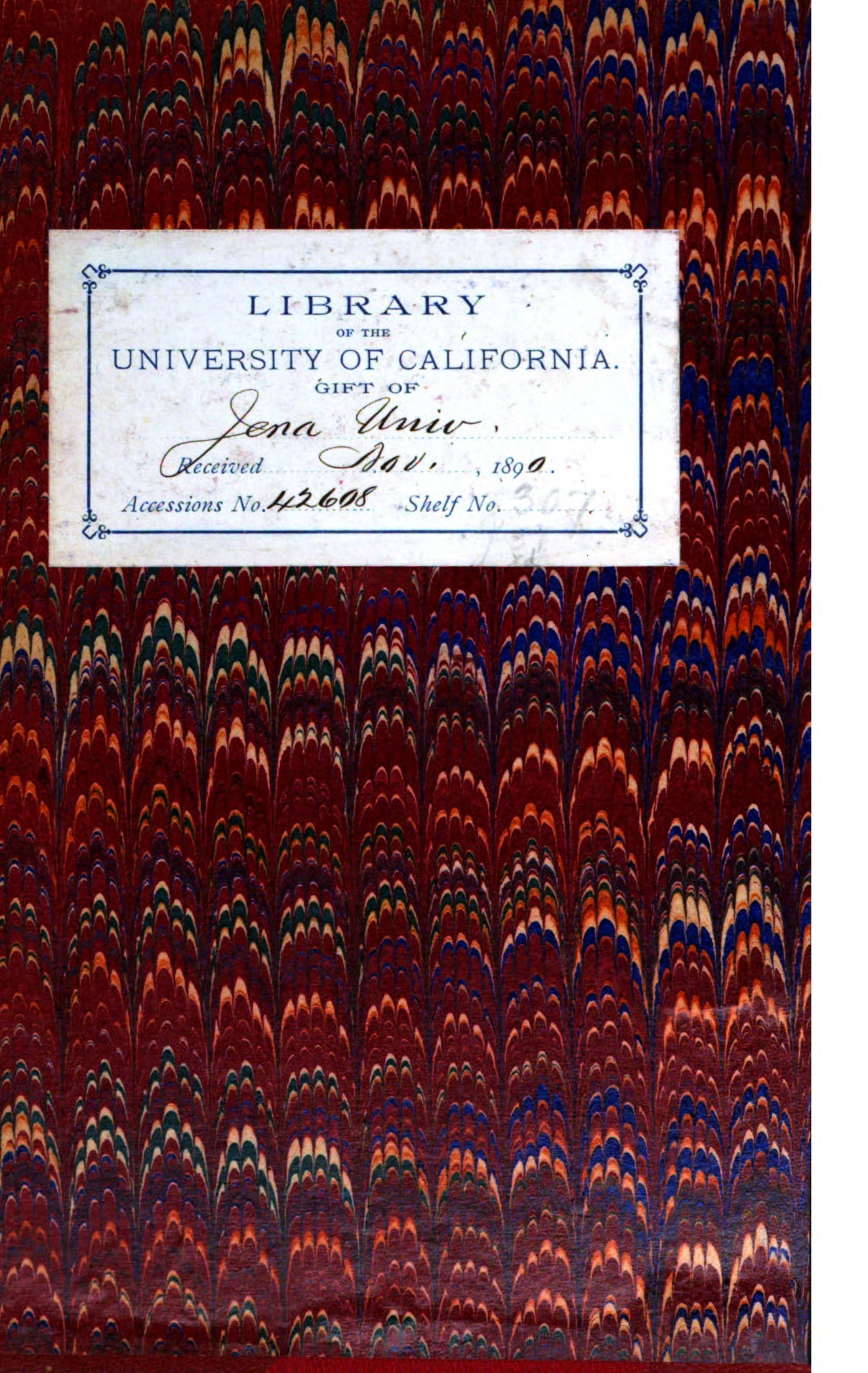








Beiträge

zur

Kenntnis der Valenz des Bor's.

Inaugural-Dissertation

der

Philosophischen Facultät zu Jena

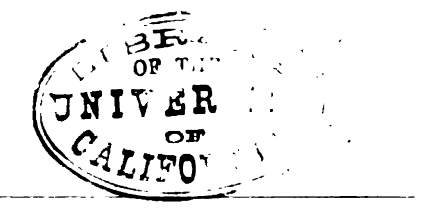
zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Richard Lorenz

aus Jena.



BERLIN.
Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).
Linienstrasse 158.



Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

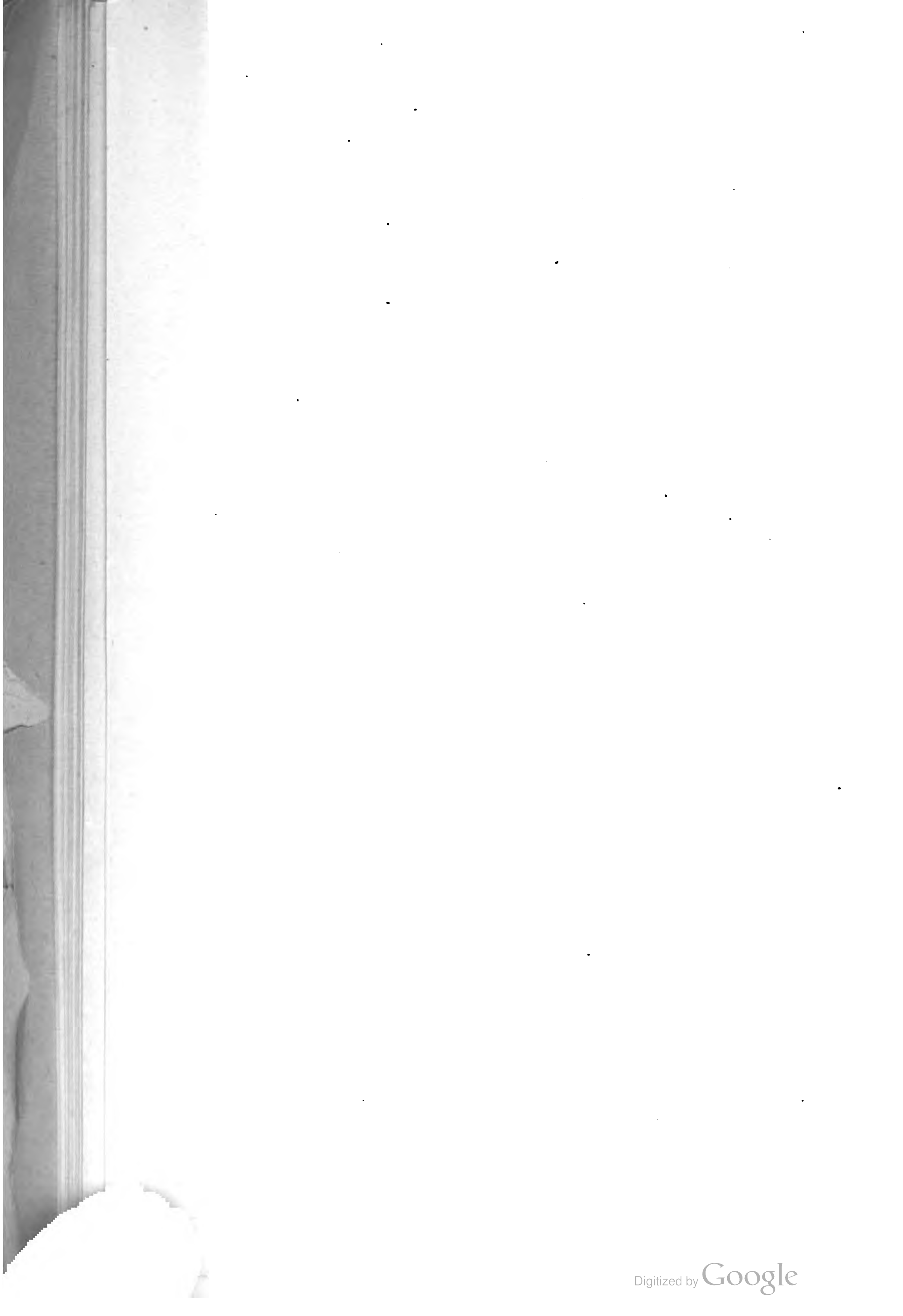
gewidmet

vom

Verfasser.



Inhalt.



Einleitung.

Das Bor, welches im Jahre 1808 von Gay Lussac und Thénard entdeckt wurde, galt bis zum Jahre 1876 als ein dreiwertiges Element. In dieser Zeit endeckte Frankland[1]) eine metallorganische Verbindung, das Dibormonoäthylpentäthylat, in welcher er fünfwertiges Bor annehmen zu müssen glaubte.

Ein anderer Vertreter für die Fünfwertigkeit des Bors ist C. Councler, der in einer ausführlichen Arbeit „Beiträge zur Kenntnis der Borverbindungen"[2]) alle Verbindungen, in denen man fünfwertiges Bor annehmen kann, ausführlich zusammengestellt, und selbst eine ganze Reihe von Versuchen in dieser Hinsicht unternommen hat. Dieselben führten ihn zwar zu einer Anzahl neuer borhaltiger, organischer Verbindungen, doch gibt er selbst zu, dass „alle diese Körper die Fünfwertigkeit des Bors nicht bestätigen".

Nur eine Verbindung fand er, als Nebenprodukt bei der Darstellung von Borchlorid aus Borsäure und Kohle im Chlorstrom, nach der Oerstedtschen Methode, die er Boroxytrichlorid nennt. Derselben kommt seiner Ansicht nach die Formel $BOCl^3$ zu, „bei deren Constitution der Rest der unterchlorigen Säure ausgeschlossen ist vermöge der hohen Temperatur der Bildung". Sonach ist in dieser Verbindung das Bor als fünfwertiges Element zu betrachten.

---

[1]) Proc. of R. Soc. 25. N. 172. S. 165.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 18. 1878. In diesem wird die Fünfwertigkeit des Bors meines Wissens zum erstenmale mit aller Entschiedenheit vertreten.

Dieser Körper ist es auch, auf Grund dessen man angefangen hat die Fünfwertigkeit des Bors in neuerer Zeit allgemeiner anzunehmen, wie dies u. a. auch von Michaelis und Becker geschehen ist, die in ihrer Arbeit „über Monophenylborchlorid und die Valenz des Bors“[3]) das Boroxytrichlorid und die oben erwähnte Frankländsche Verbindung als Stützen für die Annahme der Fünfwertigkeit des Bors bezeichnen.

Die andern Verbindungen, welche Councler in seiner Arbeit erwähnt[4]), sind weder von den Darstellern derselben

---

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 13. 1880. S. 58.

[4]) Diese Verbindungen sind:

a) Die Borfluorwasserstoffsäuren und deren Derivate.

b) Die Verbindung $BCl^3.NOCl$. Geuther. Journ. f. pr. Ch. 8. 357.

c) Die Doppelverbindung von Borchlorid und Chlorcyan. Berzelius. Pogg. Ann. 2. 148.

Derartige Doppelverbindungen geben alle halogenen Elemente, der Grund hiervon liegt in der Plurivalenz der letzteren.

d) Die Verbindungen $C^2H^5CN.BCl^3$ und $C^2H^5CN.BBr^3$. Gautier. Compt. rend. 63. 920. Ann. Chem. Pharm. 109. 80.

e) Die Doppelverbindung von Borchlorid und Cyanwasserstoff. Martius. Ann. Chem. Pharm. 109. 80. Jahresber. d. Chem. 1858. 71.

Diese Verbindungen erklären sich daraus, dass der dreiwertige Stickstoff in fünfwertigen übergeht, z. B.

$$C\equiv\overset{v}{N}\begin{matrix}-BCl^2\\-Cl\end{matrix}\quad (C^2H^5\text{ an }C)$$

f) Die von Kuhlmann erwähnten aber nicht untersuchten Doppelverbindungen, welche Fluorbor bilden soll bei der Einwirkung auf Stickoxyd, Salpetriger Säure, Untersalpetriger Säure und Salpetersäure. Ann. Chem. Pharm. 39. 320.

g) Fluorbor mit ein, zwei und drei Mischungsgewichten Ammoniak. J. Davy. Phil. trans. 1812. 320.

Diese Verbindungen sind analog den Vereinigungen der Metallchloride mit Ammoniak zu betrachten.

h) Bormethyl mit Ammoniak. $NH^3 + B(CH^3)^3$. Frankland. Lond. R. Soc. Proc. 10. 568. Ann. Chem. Pharm. 115. 319.

als Abkömmlinge eines fünfwertigen Bors angesehen worden, noch ist die Notwendigkeit einer solchen Annahme vorhanden, da sie sich alle auch ohne dieselbe nicht nur ungezwungen erklären lassen, sondern auch als Analoga anderer Verbindungen.

Da also das Boroxytrichlorid den Hauptstützpunkt für die Fünfwertigkeit des Bors bildet, so war es wichtig, dasselbe einer neuen eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Im Jahre 1881 hatten sich A. Michaelis und P. Becker[5]), wenn auch auf einem andern Wege, doch vergebens bemüht, dasselbe ebenfalls zu erhalten.

Ich beschloss daher, den Counclerschen Versuch zu wiederholen und die Bedingungen festzustellen, unter welchen des Boroxytrichlorid entsteht, da Councler dasselbe nur als zufälliges Nebenprodukt bei der Bereitung von Borchlorid erhalten hatte, ohne dass man, wie er sagt, die näheren Umstände der Entstehung desselben angeben könne.

An eine genaue Nachahmung der Counclerschen Versuche war jedoch nicht zu denken, da sein Bericht über die Art und Weise seiner Darstellung des Borchlorides nicht genügend ausführlich abgefasst ist, was um so bedauerlicher ist, als in der Literatur nur wenige Fälle von Darstellung des Borchlorides nach der Oerstedtschen Methode verzeichnet sind.

Der wesentlichste Gedanke, der mich hierbei leitete, war, dass man vor allen Dingen bei der Darstellung des Borchlorids nach der Oerstedtschen Methode jede, auch die geringste Spur von Wasser vermeiden müsse, da das Borchlorid, wie bekannt, ein mit Wasser äusserst zersetzlicher Körper ist. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass, wenn nur wenig Wasser vorhanden ist, die äusserst fein verteilt ausgeschiedene Bor-

---

Boräthyl mit Ammoniak. $NH^3 + B(C^2H^5)^3$. Frankland. Lond. R. Soc. Proc. 12. 123. Ann. Chem. Pharm. 124. 129.

Diese Verbindungen sind aufzufassen als:

$$\overset{V}{N}\begin{cases} \equiv H^3 \\ -B(CH^3)^2 \\ -CH^3 \end{cases} \quad \text{und} \quad \overset{V}{N}\begin{cases} \equiv H^3 \\ -B(C^2H^5)^2 \\ -C^2H^5 \end{cases}$$

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 14. 1881. S. 914.

säure sich lösen könnte und dass daher leicht bei dieser Art der Untersuchung Irrtümer entstehen können, welche auf blos physikalische Ursachen zurückzuführen sind.

Einen weiteren Anhaltspunkt, die näheren Umstände der Entstehung des Boroxytrichlorids zu ermitteln, gab mir die Bemerkung Counclers: „meist erhielt ich es (das Boroxytrichlorid), wenn ich mit wenig Kohle gemengtes Borsäureanhydrid in einem nicht zu langsamen Chlorstrome erhitzte“.

Es handelte sich also darum, Borsäure und Kohle in verschiedenen Mischungsgewichtsverhältnissen im Chlorstrome zu erhitzen, was bei den folgenden Experimenten auch durchgeführt worden ist.

I. Vorläufiger Versuch Boroxytrichlorid darzustellen.

Reine käufliche Borsäure wurde in einer Platinschale erst über dem Bunsenbrenner, dann über dem Gasgebläse solange unter Entwässerung geschmolzen, bis keine Blasen in derselben mehr aufstiegen, hierauf erkalten gelassen, wobei das Borsäureanhydrid sich beträchtlich zusammenzieht und von der Schale abspringt. Die hierbei entstandenen Stücke glasiger Borsäure wurden in einem Präparatenglase gesammelt und hierauf in einem Porcellanmörser rasch gepulvert. Dieses Pulver wurde mit fein zerriebener, vorher mit Salzsäure ausgekochter, gewaschener und vor ihrer Verwendung frisch ausgeglühter Holzkohle vorläufig in dem auf Kohlensäure berechneten Verhältnisse gemischt.

Diese Mischung wurde zunächst, um alle etwa noch vorhandene Feuchtigkeit auszutreiben, in einem Rohre aus schwerschmelzbarem Glase im trockenen Kohlensäuregasstrom ausgeglüht, um dann erst im Chlorstrome behandelt zu werden.

Hierbei zeigte es sich jedoch, nachdem das Rohr Rothgluth erreicht hatte, dass die Borsäure noch keineswegs vollkommen entwässert war. Dieselbe blähte sich auf und verursachte ein Zerspringen des Rohres.

II. Versuche wasserfreie Borsäure darzustellen.

Der eben angeführte Versuch lehrt, dass die bezeichnete Art, mit Borsäureanhydrid zu arbeiten, eine ungenügende ist. Mein Bestreben ging daher zunächst dahin, wasserfreie Borsäure in gepulvertem Zustande darzustellen.

Zunächst versuchte ich dies in der Weise zu erreichen, dass ich Borsäure in kleineren Partien in einem Platintiegel über dem Gasgebläse schmolz und auf ein Platinblech ausgoss. Nach drei bis vier Minuten trübt sich unter Wasseraufnahme die ursprüngliche glasartige Masse und gibt, auch in noch glashellem Zustande in einem heissen Mörser rasch gepulvert und in ein kleines trockenes Proberöhrchen gebracht, schon über geringem Feuer unter Aufblähen wesentliche Mengen von Wasser ab.

Da das beobachtete Wasser einerseits davon herrühren konnte, dass die Borsäure unter den angegebenen Umständen noch nicht ganz wasserfrei geworden war, andererseits davon, dass dieselbe beim Abkühlen und Pulvern rasch grössere Mengen Feuchtigkeit anzieht, so wurde eine grössere Quantität schon geschmolzener Borsäure in einen etwas grösseren Platintiegel gebracht, derselbe in einem Bett aus Magnesia usta in einen hessischen Tiegel gestellt und im Windofen einem vierstündigen heftigen Kohlenfeuer ausgesetzt, bis der hessische Tiegel Weissglühhitze erreicht hatte. Nach dem Erkalten befand sich in dem Platintiegel ein vollkommen durchsichtiges homogenes Glas, ohne jede Blase, so dass der Boden des Platintiegels wie unbedeckt hindurchglänzte. Diese Masse wurde nun vor dem Gasgebläse wieder erweicht und ausgegossen. Sie erwies sich leichtflüssiger als die früheren Ausgüsse. Eine kleine Probe dieser so gewonnenen glasigen Borsäure in einem heissen Mörser rasch gepulvert und sofort in ein kleines Proberöhrchen gebracht, blähte sich aber ebenfalls auf, während ein nicht gepulvertes ganzes Stück derselben in dem Proberöhrchen ohne aufzublähen ruhig schmolz

und kein Wasser abgab. Hiermit war also der Beweis erbracht, dass wasserfreie Borsäure ein ausserordentlich hygroscopischer Körper ist, der schon während des Pulverns auch in einem heissen Mörser viel Wasser anzieht.

Um das auch quantitativ nachzuweisen, wurden kleine Stückchen der so gewonnenen glasigen Borsäure rasch in einem äussert heissen Mörser gepulvert, schnell auf ein gewogenes Uhrglas gebracht, gewogen und über Wasser unter eine Glocke gestellt, und von Zeit zu Zeit die Gewichtszunahme bestimmt.

Nebenstehende Tabelle enthält die Resultate dieser Bestimmungen.

Da das Gewicht der Substanz zuletzt vollkommen constant war, und das aufgenommene Wasser sich zum ursprünglichen Gewicht nahezu wie 3 : 1 verhält, so war anzunehmen, dass sich das Borsäureanhydrid in Trihydroxylborsäure umgewandelt hatte. Für die Bildung von $B(OH)^3$ aus B^2O^3 unter Aufnahme von 3 Mgt. Wasser

berechnen sich 77,0 % OH^2
thatsächlich aufgenommen wurden 75,1 % OH^2

$\triangle$ = 1,9 % OH^2

Daraus geht hervor, dass das Borsäureanhydrid während des Pulverns im heissen Mörser, das höchstens eine Minute dauerte, bereits 1,9 % Wasser angezogen hatte.

III. Darstellung eines trockenen Gemisches wasserfreier Borsäure und Kohle.

Nach diesen Erfahrungen musste die Anwendung von gepulverter Borsäure zur Darstellung von Borchlorid aufgegeben werden. Um aber doch ein möglichst inniges Gemisch von Borsäure und Kohle zu erhalten, wurde gepulverte Borsäure mit der berechneten Menge Kohle gemischt und im Platintiegel über dem Gebläse entwässert. Die Schmelze löste sich leicht von dem Tiegel los, wurde rasch in Stücke ge-

Wasseranziehung entwässerter Borsäure.

1887 December	Zeit der Wägung	Gewicht	Differenz in 30 Minuten
8.	10.50	0,4359	+
			0,0090
	11.20	0,4449	
			0,0112
	11.50	0,4561	
			0,0081
	12.20	0,4642	
			0,0091
	2.50	0,5097	
			0,0085
	3.50	0,5267	
bedeutende Volumvergrösserung			0,0054
9.	10.50	0,7347	
			0,0005
10.	10.50	0,7622	
			0,0000
12.	10.50	0,7622	

pocht und unter einen Exsiccator bis zur Verwendung gestellt. Sie erwies sich als eine coaksartig aussehende Masse, die beim Erhitzen ohne Wasser abzugeben ruhig schmilzt[6]).

IV. Versuche Boroxytrichlorid darzustellen.

Das nach oben angegebener Methode bereitete Gemisch von wasserfreier Borsäure und Kohle wurde nun in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase zunächst im trockenen Kohlensäuregasstrome geschmolzen. Es floss ruhig und entwickelte nur Spuren von Wasser, welches vollständig ausgetrieben wurde. Hierauf wurde eine vollkommen trockene Vorlage mit dem Rohre luftdicht verbunden und mit einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz umgeben; nun wurde Chlor übergeleitet. Alsbald begann sich ein Nebel zu erzeugen und in der Vorlage eine Flüssigkeit zu verdichten. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis in der Vorlage die grüne Farbe des Chlors zu sehen war.

Nach dieser Methode wurden mehrere Versuchsreihen angestellt, die sich durch das Verhältniss der angewandten Kohle zu Borsäure unterscheiden.

Dieselben sind:

Nummer der Versuchsreihe	wasserfreie Borsäure	Kohle	
I	4 Gew.-Th.	: 1 Gew.-Th.	entspr. $2 B^2O^3 + 3C + 12Cl = 4 BCl^3 + 3CO^2$
II	4 - -	: 1,5 - -	-
III	4 - -	: 1,75 - -	- $4B^2O^3 + 9C + 24Cl = 8BCl^3 + 6CO + 3CO^2$
IV	4 - -	: 2 - -	- $B^2O^3 + 3C + 6Cl = 2BCl^3 + 3CO$

Im Folgenden werde ich die Versuche nach dieser Tabelle benennen.

---

[6]) Nach häufigen Wiederholungen dieser Operation in demselben Platintiegel verwandelte sich hauptsächlich dessen Boden nach und nach vollständig in ein krystallinisches, hell silberglänzendes, sehr brüchiges Gefüge. Descotils machte Ann. Chim. 67. 88 beim Zusammenschmelzen von Borax, Platin und Kohle eine ähnliche Beobachtung.

In der Vorlage condensirte sich, wenn gut gekühlt wurde und der Chlorstrom nicht zu rasch ging, eine gelbliche bis braune Flüssigkeit, zuweilen schwammen darin Flocken von Eisenchlorid, welche sich aber leicht und vollständig zu Boden setzten. Die Flüssigkeit wurde in ein sorgfältigst getrocknetes, kaltes Destillirkölbchen gegossen; sie raucht an der Luft ausserordentlich stark und begann in dem Kölbchen gewöhnlich schon freiwillig zu sieden, wobei das in der grossen Kälte absorbirte Chlor entwich. Die Flüssigkeit wurde nun aus dem Wasserbade überdestillirt. Sie erwies sich, wie eine qualitative Analyse zeigte, als reines Borchlorid dem etwas freies Chlor durch Absorption beigemengt war, und wurde deshalb in Röhren über Quecksilber eingeschlossen, wodurch es chlorfrei wurde. Bei Versuch IV, bei dem sie bereits bei 0° zu sieden begann, nahm ich einen Geruch nach Kohlenoxychlorid wahr.

Der Siedepunkt lag der Hauptmenge nach gewöhnlich zwischen 17 und 19°; es gingen jedoch meist auch früher beträchtliche Mengen über.

Bei 20° begann sich der Inhalt des Kölbchens zu trüben und verwandelte sich allmählig in eine weisslich gelatinöse Masse, die bei 24° fest wurde.

Diese Vorgänge sind, wie sie bei den verschiedenen Versuchen beobachtet wurden, in umstehender Tabelle zusammengestellt[7]).

Hierauf wurde die Temperatur des Wasserbades und im Kölbchen auf 100° gesteigert und hier solange gelassen, bis kein Tropfen Borchlorid mehr überging. Nun wurde in das Destillirkölbchen statt des Thermometers ein Rohr eingeschoben, welches bis nahe an die feste Substanz herabreichte und durch das ein Strom trockener Kohlensäure bei 100° hindurch geleitet wurde und zwar solange, bis keine Spur

---

[7]) Die kleinen Buchstaben neben den römischen Zahlen, welche die Versuchsreihe bezeichnen, bedeuten die Nummer des Versuches innerhalb der Reihen.

Bezeichnung des Versuches	Siede-Anfang	Siedepunkt (Hauptmenge)	Beginn der Trübung (gelatinös gelblich weiss)	Erstarrung (weiss)
Ic		10°	20	
IIa	16°	17—20°		24
IIb		18·5°		
IIIa		16—17·5°	22°—24°	25
IIIb		12—13°	22—23	25
IIIc	14—17	17·5°		28·5
IV	0°	10°	22	24

von Rauch mehr aus dem Destillirrohre herauskam, und bis somit jedes freie Borchlorid ausgetrieben war. Nun wurde das Kölbchen sorgfältig verschlossen unter einer Glocke über Schwefelsäure aufbewahrt.

In dem Kölbchen befand sich eine lockere, faserige, man könnte sagen papierweisse Masse, welche an der Luft erst nach längerer Zeit zu rauchen begann.

Brachte man ein Theilchen davon in ein kleines Glühröhrchen und erhitzte über freier Flamme, so blähte sich dasselbe unter Entwickelung von Dämpfen auf und schmolz dann zu glasiger Borsäure. Die Dämpfe rauchten an der Luft, reagirten sauer und rochen nach Salzsäuregas. Die Substanz löst sich unter Erwärmen in Wasser.

Ausserdem hatte sich aber in dem Glühröhrchen ein weisses nadelförmiges Sublimat gebildet, das sich zum Unterschiede von dem andern Inhalt des Röhrchens weder in Wasser noch in Ammoniakflüssigkeit löste; dasselbe liess sich leicht

sublimiren und hatte den specifischen Geruch nach Julins Chlorkohlenstoff[8]).

Die auf diese Art im Destillirkölbchen gebliebenen Produkte wurden quantitativ analysirt. Die Chlorbestimmungen wurden ausgeführt, indem die Substanz in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und als Chlorsilber gefällt und gewogen wurde[9]); die Borsäurebestimmungen in der Weise, dass die Substanz in einem kleinen Glasröhrchen durch Glühen über freiem Feuer zersetzt und die zurückbleibende glasige Borsäure gewogen wurde.

Analysen der erhaltenen Produkte.

I c. 0,0788 g Substanz ergaben:

0,0522 g Borsäureanhydrid = 66,2 % B^2O^3

II b. 0,1409 g Substanz ergaben:

0,0955 g Chlorsilber, entspricht

0,0236 g Chlor = 16,7 % Chlor

corrigirt mit 4,3 % C^6Cl^6, entspricht für

0,1348 g Substanz = 17,5 % Chlor[10])

0,0710 g Substanz ergaben:

0,0559 g Borsäureanhydr. = 78,7 % B^2O^3

corrigirt mit 4,3 % C^6Cl^6, entspricht für

0,0680 g Substanz = 82,2 % B^2O^3 [10])

---

[8]) Herr Geh. Hofrath A. Geuther theilte mir freundlichst mit, dass auch er die Bildung des Perchlorbenzols bei analogen Einwirkungen beobachtet hat.

[9]) Waren hierbei wesentliche Mengen von Perchlorbenzol ungelöst geblieben, so wurden dieselben abfiltrirt und gewogen. Der Gehalt an Perchlorbenzol wurde hierauf von der ursprünglichen Substanzmenge abgezogen. Nach demselben Gehalte wurde auch bei der Borsäurebestimmung die ursprüngliche Substanzmenge corrigirt.

[10]) Nachträglich nach den Gehalten an Perchlorbenzol von IIIb und IIIc corrigirt.

III a. 0,0860 g Substanz ergaben:
0,0679 g Borsäureanhydr. = 78,95 % $B^2 O^3$
corrigirt mit 4,3 % C^6Cl^6, entspricht für
0,0823 g Substanz = 82,5 % $B^2 O^3$ [10])

III b. 0,5485 g Substanz ergaben:
0,0230 g $C^6 Cl^6$ = 4,2 % $C^6 Cl^6$
und 0,4296 g Chlorsilber, entspricht
0,1062 g Chlor, entspricht für
(corr.) 0,5255 g Substanz = 20,2 % Chlor.

0,1129 g Substanz ergaben:
0,0841 g Borsäureanhydr.
corrigirt mit 4,2 % $C^6 Cl^6$, entspricht für
0,1082 g Substanz = 77,8 % $B^2 O^3$

III c. 0,3220 g Substanz ergaben:
0,0145 g $C^6 Cl^6$ = 4,5 % $C^6 Cl^6$
und 0,2925 g Chlorsilber, entspricht
0,0723 g Chlor, entspricht für
(corr.) 0,3075 g Substanz = 23,5 % Chlor

0,1465 g Substanz ergaben:
0,1025 g Borsäureanhydr.
corrigirt mit 4,5 % $C^6 Cl^6$, entspricht für
0,1399 g Substanz = 74,8 % $B^2 O^3$

III d. 0,2331 g Substanz ergaben:
0,0050 g $C^6 Cl^6$ = 2,1 % $C^6 Cl^6$
und 0,2275 g Chlorsilber, entspricht
0,0563 g Chlor, entspricht für
(corr.) 0,2281 g Substanz = 24,6 % Chlor

IV. 0,3245 g Substanz ergaben:
0,2552 g Chlorsilber, entspricht
0,0631 g. Chlor = 19,5 % Chlor

0,1060 g Substanz ergaben:
0,0830 g Borsäureanhydr. = 78,3 % $B^2 O^3$.

Ich stelle die gefundenen analytischen Resultate anbei, neben den für das Councler'sche Boroxytrichlorid berechneten zusammen in der umstehenden Tabelle[11]).

Das Boroxytrichlorid müsste sich nach der von mir angewandten analytischen Methode, den Gehalt an Borsäure zu bestimmen, nach der Gleichung umsetzen:

$$5\,BOCl^3 = B^2O^5 + 3\,BCl^5$$
$$= B^2O^3 + 2\,O + 3\,BCl^5.$$

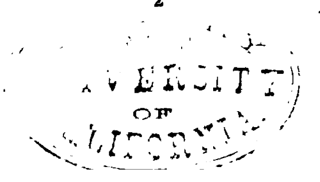
V. Folgerung aus diesen Versuchen.

Obige Versuche ergaben also, dass unter keinen Umständen ein, wie Councler behauptet, nach der Formel $BOCl^3$ zusammengesetzter Körper entsteht!

Hingegen bildete sich unter allen Verhältnissen regelmässig ein Körper, der allerdings aus Bor, Sauerstoff und Chlor zusammengesetzt ist und also ein Boroxychlorid darstellt. Auf die Bildung dieses Körpers haben die verschieden angewandten Verhältnisse zwischen Borsäure und Kohle keinen Einfluss gehabt, da die gefundenen analytischen Resultate mit denselben in keinem Zusammenhange stehen, auch bildete sich derselbe ohne die Mitwirkung von Feuchtigkeit.

Die gefundenen analytischen Resultate legen die Annahme nahe, dass das vermeintliche Boroxychlorid vielleicht

[11]) Im Anschlusse an dieselbe sei noch bemerkt, dass es mir nur in den beiden fehlenden Fällen Ia und Ib nicht gelang eine Substanz zu erhalten. Da sich einerseits in Folge des zu raschen Chlorstromes überhaupt nichts condensirte, andererseits aber die Versuche I noch die besondere Schwierigkeit bieten, dass in Folge des grossen Ueberschusses von Borsäure die Kohle alsbald von derselben, wenn sie geschmolzen ist, umzogen wird und sodann eine Berührung des Chlors mit der Kohle nicht mehr stattfindet. Ich habe deshalb noch nachträglich den Versuch Ic angestellt, um zu beweisen, dass man die Substanz auch in diesem Falle erhalten kann, habe aber sehr grosse Mengen Material und einen nicht zu raschen Chlorstrom angewandt. — Das erhaltene Produkt von IIa wurde zur qualitativen Analyse verwendet.



Zusammenstellung der erhaltenen analytischen Resultate.

berechnet für: $BOCl^3$ $= B^2O^3 + 2O + 3[B + Cl^5]$		gefunden: Ic	IIb	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IV	
$3Cl^5$ = Chlor	79,8	—	17,5	—	20,2	23,5	24,2	19,5	Procent
B^2O^3 = Bors.-Anhyd.	10,5	66,2	82,2	82,5	77,8	74,8	—	78,3	Procent
$2O$ =	4,8								
$3B$ =	4,9								
	100,0								

nur ein Gemisch von Borchlorid und Borsäure ist, da die Zahlen unter einander nicht sehr genau übereinstimmen. Es könnte dies aber, da Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, nur dann der Fall sein, wenn das Borsäureanhydrid bei der hohen Temperatur, etwa unter Beihülfe des Chlorstromes flüchtig wäre. Nach Bloxam[12]) ist dies ohne Mitwirkung eines Gasstromes auch bei Hellrothgluth noch so gut wie gar nicht der Fall, sondern findet nach Ebelmann[13]) erst in der Hitze des Porcellanofens statt.

Um mich aber dennoch davon zu überzeugen, ob unter den Umständen, unter welchen ich meine Versuche ausgeführt hatte, Borsäureanhydrid durch Sublimation in die Vorlage gelangen konnte oder nicht, stellte ich noch einmal einen Versuch in ganz derselben Weise, wie die vorhergegangenen an, nur mit dem Unterschiede, dass ich glasige Borsäure in Stücken, ohne Kohle anwandte. Das Wasser, welches in derselben noch vorhanden war, wurde wie gewöhnlich im Kohlensäurestrom ausgetrieben und hierauf Chlor eingeleitet. Es zeigte sich auch nach mehrstündigem Erhitzen auf Rothgluth, weder im kalten Theile des Rohres, noch in der durch Kältemischung gekühlten Vorlage, auch nur die geringste Spur eines Sublimates von Borsäureanhydrid.

Es ist also die entwässerte Borsäure bei den von mir angewandten Temperaturen auch im trockenen Chlorstrome nicht flüchtig und es spricht diese Thatsache mit aller Entschiedenheit gegen die Annahme, dass der erhaltene Körper ein Gemisch von Borchlorid und Borsäure sein könnte.

Ausserdem ergibt sich aus den analytischen Resultaten (siehe Tabelle), dass je kleiner der Gehalt an Chlor gefunden wurde, desto grösser der Borsäuregehalt ist. Auch diese Thatsache spricht dafür, dass der Körper eine Verbindung ist. Da derselbe durch Feuchtigkeit zersetzbar ist, so ist es möglich, dass die Verschiedenheiten in der gefundenen Zusammen-

---

[12]) Chem. Soc. Q. J. 12. 117. J. B. 1859. 71.

[13]) Ann. Chim. Phys. [3] 22, 211.

setzung von dem grösseren oder geringeren Zutritt von dieser veranlasst sind. Dies vorausgesetzt, müsste der höchst gefundene Chlorgehalt als der richtigere anzunehmen sein.

Nimmt man dagegen aus allen Beobachtungen das Mittel, um sich ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung zu machen, und berechnet darnach eine Formel, so erhält man Zahlen, welche ganz genau mit einem Körper von der Zusammensetzung:

$$\underline{B^8 O^{11} Cl^2}$$

übereinstimmen.

Letzterer würde in der Hitze nach der Gleichung zerfallen:

$$3 . B^8 O^{11} Cl^2 = 2 B Cl^3 + 11 B^2 O^3,$$

	berechnet für $B^8 O^{11} Cl^2$ %	gefunden im Mittel:
Chlor =	21,2	20,98
Borsäureanhydr. =	76,6	76,9
Bor =	2,2	($\triangle$ = 2,12)
	100,0	100,00

Bekannte Beispiele für ähnlich zusammengesetzte Oxychloride[14]) bieten das Algarothpulver:

$$Sb^4 O^5 Cl^2 = 2 Sb Cl^3 + 5 Sb^2 O^3$$

sowie ferner die Verbindung:

$$As^3 O^4 Cl = 2 As Cl^3 + 8 As^2 O^3$$

Ganz dieselbe Zusammensetzung haben aber:

$$As^8 O^{11} Br^2 = 2 As Br^3 + 11 As^2 O^3$$
$$As^8 O^{11} J^2 = 2 As J^3 + 11 As^2 O^3$$
$$Sb^8 S^{11} Cl^2 = 2 Sb Cl^3 + 11 Sb^2 S^3$$

Alle diese Verbindungen haben ganz ähnliche Eigenschaften, wie das von mir erhaltene $B^8 O^{11} Cl^2$, sind ebenfalls meist weisse fasrige, oft krystallisirte Körper, die entweder durch Zersetzung der betreffenden Halogenverbindung mit Wasser,

[14]) Siehe Geuther: Lehrb. d. Chemie. 1870. S. 134 ff.

oder aber durch direktes Zusammenbringen von dem Säureanhydrid zu der Halogenverbindung entstehen. Sie zersetzen sich auch in der Glühhitze wieder in diese Bestandtheile.

Nimmt man aber einmal an, dass das Boroxychlorid nach einem derartigen Schema zusammengesetzt ist, so lassen sich die erhaltenen analytischen Resultate auf ähnliche verschiedene Oxychloride zurückführen, wie sie beim trivalenten Arsen und Antimon bekannt sind.

Im folgenden habe ich diese Möglichkeiten unter Bezeichnung des Versuches zusammengestellt[15]):

berechnet: für		gefunden:	
$2 BCl^3 + 9 B^2O^3$		**IIIc**	**IIId**
	%	%	%
Chlor	= 24,4	23,5	24,2
Borsäureanhydrid	= 72,8	74,8	—
Bor	= 2,5		
$2 BCl^3 + 11 B^2O^3$		**IIIb**	
Chlor	= 21,2	20,2	
Borsäureanhydrid	= 76,6	77,8	
Bor	= 2,2		
$2 BCl^3 + 12 B^2O^3$		**IV**	
Chlor	= 19,5	19,5	
Borsäureanhydrid	= 78,1	78,3	
Bor	= 2,0		
$2 BCl^3 + 14 B^2O^3$		**IIb**	**IIIa**
Chlor	= 17,5	17,5	—
Borsäureanhydrid	= 80,5	82,2	82,2
Bor	= 1,8		

[15]) Bei der Anfertigung der Tabelle habe ich hauptsächlich auf die gefundenen Werthe für Chlor Rücksicht genommen, da bei der Art, wie ich den Gehalt an Borsäure bestimmte, sowol durch den Sauerstoff der Luft als auch durch Feuchtigkeit leicht eine geringe Zersetzung des weggehenden Borchlorides unter Vermehrung des zurückbleibenden Borsäureanhydrides eintrat.

VI. Versuche durch Einwirkung von Borchlorid auf Borsäureanhydrid Boroxychloride zu erhalten.

Veranlasst durch eine Bemerkung Gustavson's, der im Jahre 1870 bei seinen Versuchen „über die Haloidverbindungen des Bor's“ [16]) eine dem Phosphoroxychlorid analoge Verbindung das (einfache) Boroxychlorid vermutete, kam ich auf den Gedanken, auf die von ihm angegebene Weise die beschriebenen Boroxychloride zu erzeugen. Er sagt nämlich: „Erhitzt man aequivalente Mengen Borsäure und Borchlorid auf 150°, so verwandelt sich der Röhreninhalt in eine weisse, gelatinöse Masse, die beim Erwärmen auf 100° die Hälfte des angewandten Chlorbor's entwickelt“. Eine Bestimmung der darin enthaltenen Bestandtheile hat Gustavson jedoch nicht vorgenommen.

Da er aber aequivalente Mengen von Borsäure und Borchlorid angewandt hat, so kann das bei 100° zurückbleibende Produkt nicht, wie er annimmt, eine Verbindung sein:

$$B\,Cl^3 + B^2\,O^3 = 3\,B\,O\,Cl,$$

sondern müsste nach seiner Angabe zusammengesetzt sein:

$$(2\,B\,Cl^3 + 2B^2O^3) - BCl^3 = B^5O^6Cl^3 = BCl^3 + 2B^2O^3,$$

d. h. die Verbindung würde eine Zusammensetzung haben, ähnlich den von mir gefundenen Boroxychloriden. Daher wurde folgender Versuch ausgeführt.

Borsäure wurde in einem Platintiegel über dem Gebläse entwässert und durch Ausgiessen auf ein Platinblech in dicke Fäden gegossen. Hierauf wurde in ein Einschlussrohr etwas reines farbloses Borchlorid hineindestillirt. Danach brachte ich die geschmolzenen Borsäurefäden als solche hinein, da ich auch hier die Wasseranziehung durch Pulvern derselben vermeiden wollte. Hierauf wurde das Rohr zugeschmolzen.

---

[16]) Zeitschr. f. Chemie. Bd. 6. 521. 1870.

Mehrere auf diese Art gefertigte Rohre wurden in steigender Temperatur im Luftbade erhitzt. Es löste sich die Borsäure allmählich nach 24 und 30 stündigem Erhitzen auf 160° mehr oder minder vollständig auf. Als das 30 Stunden lang auf 160° erhitzte Rohr, in welchem sich infolge der längern Erhitzung mehr Borsäure gelöst hatte als in den übrigen, behufs Eröffnung in eine Kältemischung gestellt wurde, schied sich in demselben eine weisse Substanz aus, welche das noch überschüssige Borchlorid mit in sich einschloss, so dass der ganze Röhreninhalt erstarrt war. Diese Masse wurde in Zimmertemperatur wieder flüssig.

Nach dem Öffnen der Röhren wurde der flüssige Inhalt derselben in ein trockenes, kaltes Destillirkölbchen sorgsam ausgegossen, so dass nichts von der unverändert gebliebenen Borsäure mit überging, und hierauf im Wasserbade, wie gewöhnlich, das flüchtige, zuletzt unter Anwendung des trockenen Kohlensäurestromes überdestillirt. Die Erscheinungen hierbei waren ganz dieselben, wie bei den beschriebenen, bei der Darstellung von Borchlorid erhaltenen Produkten:

Siedepunkt:	Erstarrung:
14—20°	22°

Es hinterblieb schliesslich eine Substanz, die den bisher gewonnenen zwar sehr ähnlich war, nicht aber genau gleich.

Einestheils war dieselbe nicht so consistent und faserig, wie die bisher beschriebenen, sondern sah mehr einem erstarrten Schaume gleich, anderntheils war sie auch weniger weiss und etwas mehr durchscheinend.

Die Analysen wurden wie gewöhnlich vorgenommen[17]). Sie ergaben, unter Zugrundelegung des Chlorgehaltes, einen Körper von der Zusammensetzung $2\,B\,Cl^3 + 7\,B^2\,O^3$.

[17]) Das Produkt ist infolge seines Gehaltes an Borchlorid an der Luft viel zersetzlicher, und ist daher auch das beim Erhitzen desselben entstehende Mehr an Borsäureanhydrid naturgemäss grösser als bei weniger borchloridhaltigen Körpern.

Nämlich:

	berechnet für:	gefunden:	
	$2\,BCl^3 + 7\,B^2O^3$	I	II
Chlor	= 29,3	28,9	28,1
Borsäureanhydrid	= 67,6	74,2	72,4
Bor	= 3,0		

Gustavson's Annahme — denn analysirt hat er sein Produkt nicht — dass das bei 100° Zurückbleibende die Zusammensetzung BOCl habe, bestätigt sich in keiner Weise. Letzteres fordert:

	berechnet für BOCl
Chlor	= 56,8
Borsäureanhydrid	= 37,3
Bor	= 5,8
	99,9

VII. Zusammenfassung der Arbeiten über Boroxychloride.

Aus den von mir angestellten Versuchen über Boroxychloride geht hervor, dass weder ein Boroxytrichlorid, $BOCl^3$, noch das einfache Boroxychlorid, BOCl, existirt, sondern dass unter den Umständen, unter denen diese beiden entstehen könnten, Verbindungen gebildet werden, welche auf ein Mischungsgewicht Borchlorid mehr als ein Mischungsgewicht Borsäure enthalten. Alle diese Produkte aber sind Verbindungen nur dieser beiden Substanzen, enthalten also nur trivalentes Bor.

Die Ansicht, dass das Bor nach Art anderer trivalenter Elemente auch fünfwertig auftreten könne, ist somit als durch nichts bewiesen zu betrachten, und die von Councler vermutete Analogie des Bors mit Stickstoff und Phosphor ist durch die Erkenntnis der Zusammensetzung der Boroxychloride als hinfällig anzusehen.

Demselben Schicksal, wie die vorher behauptete Ähnlichkeit der Eigenschaften des Bors mit Kohlenstoff und Silicium, verfällt auch diejenige mit Stickstoff und Phosphor. Konnten sich schon damals A. Etard[18]) und L. F. Nilson und O. Petterson[19]) die Schwierigkeiten nicht verhehlen, welche in Bezug auf das periodische System der Elemente dadurch hervorgerufen wurden, dass man in Folge des Boroxytrichlorides das Bor dem Stickstoff und Phosphor an die Seite stellen zu müssen meinte, so tritt jetzt an die Stelle dieser Anschauungen eine, nach dem periodischen System vollkommen unerwartete Ähnlichkeit des Bors mit trivalentem Arsen und Antimon hervor.

Es ist dies wieder ein Beispiel zu den so häufig vorhandenen, dass die Eigenschaften der Elemente untereinander weit mannigfaltigere und ineinandergreifendere Beziehungen haben, als sich in einem Coordinatensystem mit blos zwei Axen ausdrücken lässt.

VIII. Ueber die bei der Reduktion von Borsäureanhydrid durch Kohle im Chlorstrome auftretenden Gase.

Bei den von mir angestellten Versuchen, Borsäureanhydrid durch Kohle im Chlorstrome zu reduciren, beobachtete ich, dass, während bei den Versuchen I und auch bei II in dem Rohre, wie zu erwarten, eine grosse Quantität geschmolzener Borsäure, die auch noch Kohle einhüllte, zurückgeblieben war, bei IV ein ziemlicher Überschuss von Borsäure freier Kohle übrig blieb, hingegen bei den Versuchen III die ganze angewandte Substanz in Reaction gegangen war, so dass nach Beendigung derselben in dem Rohr so gut wie nichts übrig geblieben war. Diese Mischung ist also eine solche, wie sie dem wirklichen Umsetzungshergang entspricht. Da nun bei diesem Verhältnis nicht genug Kohle vorhanden ist, um nur

[18]) Compt. rend. 91. 627.

[19]) Ber. d. d. chem. Ges. 1880. 1451 ff.

Kohlenoxyd zu erzeugen, so lag die Vermutung nahe, dass neben demselben auch Kohlensäure als normales Umsetzungsprodukt mitgebildet wird.

Um mich davon zu überzeugen, stellte ich noch einmal mit der Mischung III[20]) einen derartigen Versuch an, und leitete die gebildeten Gase, nachdem dieselben eine zur Condensation des Borchlorides wohl gekühlte Vorlage passirt hatten, zunächst durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und sodann in eine Baryumhydroxydlösung. Selbstverständlich wurde diesmal vorher nicht im Kohlensäurestrom geglüht, sondern gleich Chlor zugeleitet. Es entstand in dem Barytwasser alsbald eine sehr grosse Menge Niederschlag, der sich als Baryumcarbonat erwies.

IX. Ueber die bei der Reduktion von Borsäureanhydrid durch Kohle im Chlorstrome beobachtete Bildung von Perchlorbenzol.

Es ist oben erwähnt worden, dass sich bei allen den Einwirkungen von Chlor auf ein Gemenge von Borsäure und Kohle Perchlorbenzol bildete, welches sowol im Rohre als in der Vorlage in Form einer weissen, sublimirbaren, organischen, chlorhaltigen Substanz erschien, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, sowie in Aether leicht löslich, und daraus in weissen seidenglänzenden Haaren krystallisirend, welche den charakteristischen Geruch nach Julins Chlorkohlenstoff besassen.

Eine Schmelzpunktbestimmung ergab 215°. Für Perchlorbenzol wird der Schmelzpunkt zu 222—225° angegeben.

Um zu versuchen, ob dieser Körper wirklich unter den gegebenen Umständen regelmässig entstehen würde, führte ich folgenden Versuch aus:

---

[20]) D. i. also die Mischung:

Borsäure: Kohle $= 4 : 1{,}75 = 4\,B^2O^3 + 9\,C + 24\,Cl$
$= 8\,BCl^3 + 6\,CO + 3\,CO^2$.

Sorgfältigst mit concentrirter Salzsäure ausgekochte, fein gepulverte Holzkohle wurde nach dem Wiederauswaschen der Säure in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase im trockenen Chlorstrome anhaltender Rothgluth ausgesetzt.

Darauf wurde über dieselbe ebenfalls in der Rothgluth ein Gemenge von trockener Kohlensäure und Chlorgas geleitet, um zu sehen, ob sich das Perchlorbenzol durch Vorhandensein von Chlor, Kohlensäure, Kohlenoxyd im Stat. nasc. und Kohle in der Glühhitze bildet. Es entstand jedoch auch nach anhaltender Einwirkung nichts von dieser Verbindung.

Darauf wurde dieselbe Kohle mit vorher geschmolzener und gepulverter Borsäure im Verhältniss der Versuche III zusammengeschmolzen und abermals eine Darstellung von Borchlorid und Boroxychlorid wie gewöhnlich unternommen[21]). In dem Rohre sowol wie in der Vorlage befanden sich ansehnliche Mengen Perchlorbenzol.

Hiermit ist erwiesen, dass zu seiner Bildung die Anwesenheit der Borsäure notwendig ist.

X. Versuche über Borwasserstoff.

Reinitzer untersuchte im Jahre 1880 das von Berzelius als „lösliche“ Modification bezeichnete Bor[22]), welches er durch Reduktion von Borsäureanhydrid durch Kalium dargestellt hatte und entdeckte darin einen Gehalt an Wasserstoff, den er auf die Anwesenheit eines festen Borwasserstoffes zurückführt. Um zu versuchen, ob dies in der That der Fall ist, wurde auf gewöhnliche Weise mit Natrium dargestelltes Bor, nachdem die Salze und Salzsäure durch wiederholte Decantation weggewaschen worden waren, auf eine Anzahl nicht zu grosser Filter verteilt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Sobald die Salzsäure weggewaschen war, begannen

---

[21]) Es ist dies der schon unter IIId angeführte Versuch.

[22]) Wiener Monatshefte. 1880. 792.

die Filtrate sich zu trüben. Nun wurden sie in grosse Kolben vereinigt und durch Zufügen von Salzsäure das in ihnen suspendirte Bor wieder ausgeschieden. Dasselbe wurde sodann für sich auf einem kleinen Filter gesammelt, mit salzsäurehaltigem Wasser mehrere Male nachgewaschen und darauf nach Ablösung vom Filter über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet (Substanz II).

Ein anderes Einwirkungsprodukt von Natrium auf Borsäureanhydrid wurde nur so lange mit Wasser behandelt, bis es durchzulaufen begann und dann sogleich ebenfalls über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet (Substanz I).

Die von Substanz II auf dem Filter zurückgebliebene Masse entwickelte, als sie im Wasserstoffgase geglüht wurde, meist unter heftigem Erglühen sehr grosse Mengen von Wasserstoff.

Daraufhin versuchte ich das beim Glühen sich entwickelnde Gas volumetrisch zu bestimmen und zwar in der Weise, dass zugleich neben Wasserstoff etwa auftretendes Wasser bestimmt werden konnte, um zu sehen, ob die Produkte eventuell sauerstoffhaltig sind.

Dabei verfuhr ich in folgender Weise. In einem kleinen Rohre aus schwerschmelzbarem Glase wurde vorher scharf getrockneter natürlicher Magnesit im Verbrennungsofen behufs Entwicklung von Kohlensäure erhitzt. Letztere durchstrich hierauf ein nicht zu kurzes Chlorcalciumrohr und trat nun in ein ebenfalls ganz kurzes Rohr aus schwerschmelzbarem Glase, in welchem sich das gewogene Schiffchen mit der Substanz befand. An dies Rohr war ein gewogenes Chlorcalciumrohr angebracht, dem ein zweites ungewogenes zur Sicherung von rückwärts folgte. Von letzterem mündete ein Gasleitungsrohr unter das mit Kalilauge und Quecksilber gefüllte Volumeter, um das gebildete Gas aufzufangen. Es wurde nun ganz so verfahren, wie bei einer volumetrischen Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Das Chlorcalciumrohr wurde, nachdem es wieder mit Luft gefüllt worden war, und auch das Schiffchen, zurückgewogen.

Das Gas in dem Volumeter erwies sich als ganz reiner Wasserstoff. Doch bemerkte ich jedesmal nach der Operation eine eigentümliche Bräunung der Kalilauge, sowie einen ganz geringen Boranflug am Ende des Verbrennungsrohres.

Nach dieser Methode erhielt ich nachfolgende Resultate:

Wasserstoff- und Wasser-Bestimmungen im Kohlensäurestrom.

A.[23]) 0,1475 g Substanz ergaben:
bei t = 3°; b = 742 mm
33 ccm Wasserstoff, entsprechen
reducirt auf t = 0° und b = 760 mm
31,6 ccm, entsprechen
0,0028 g = 1,9 % H.
und 0,0130 g Wasser = 8,8 % OH^2.

0,1595 g Substanz ergaben:
bei t = 9°; b = 746 mm
40 ccm Wasserstoff, entsprechen
reducirt auf t = 0°; b = 760 mm
37,5 ccm, entsprechen
0,0033 g = 2,0 % H.

B.[24]) 0,1479 g Substanz ergaben:
bei t = 8,5°; b = 737,5 mm
56,6 ccm Wasserstoff, entsprechen
reducirt auf t = 0° und b = 760 mm
52,6 ccm, entsprechen
0,0047 g = 3,2 % H.

---

[23]) Voranalysen, die mit einer aus allerhand Resten verschiedener Einwirkungsprodukte von Natrium auf Borsäureanhydrid stammenden Substanz minderer Qualität unternommen wurden, und die hier nur der Vollständigkeit halber angeführt worden sind.

[24]) Diese Analyse wurde mit der bei der Bereitung der durchgelaufenen Substanz II auf dem Filter gebliebenen unternommen.

I. 0,1445 g Substanz ergaben:

bei t = 11,5; b = 746 mm

52 ccm Wasserstoff, entsprechen

reducirt auf t = 0° und b = 760 mm

48,4 ccm, entsprechen

0,0043 g = 3,01 % H.

und 0,0125 g Wasser = 8,6 % OH^2.

0,1468 g Substanz ergaben:

bei t = 12,5°; b = 745 mm

59 ccm Wasserstoff, entsprechen

reducirt auf t = 0° und b = 760 mm

54,5 ccm, entsprechen

0,0048 g = 3,2 % H.

und 0,0145 g Wasser = 9,8 % OH^2.

II. 0,1503 g Substanz ergaben:

bei t = 15°; b = 741,4 mm

57,6 ccm Wasserstoff, entsprechen

reducirt auf t = 0° und b = 760 mm

52,3 ccm, entsprechen

0,0046 g = 3,09 % H.

und 0,0170 g Wasser = 11,3 % OH^2.

0,1438 g Substanz ergaben:

bei t = 14,5°; b = 740,6 mm

54 ccm Wasserstoff, entsprechen

reducirt auf t = 0° und b = 760 mm

49,2 ccm, entsprechen

0,00432 g = 3,01 % H.

und 0,0110 g Wasser = 7,6 % OH^2.

Um mich zu überzeugen, ob der bei den eben angeführten Bestimmungen wechselnd gefundene Gehalt an Wasser nicht etwa durch einen methodischen Fehler bedingt ist,

stellte ich noch einige Versuche in dieser Beziehung an, die ich nachfolgend gleich anfüge.

Sie wurden in der Weise ausgeführt, dass aus einem Gasometer, der mit reinem Wasserstoff gefüllt war, derselbe sorgfältig getrocknet, durch ein glühendes, mit porösem blanken Kupfer (reducirtem Kupferoxyd) gefülltes Rohr strich, dann durch ein Chlorcalciumrohr abermals getrocknet, in das Rohr, in welchem sich das Schiffchen mit der Substanz befand, eintrat. Es wurden wieder ein gewogenes und ein ungewogenes Chlorcalciumrohr vorgelegt.

Nachdem alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben war, wurde das Schiffchen wie gewöhnlich geglüht und im Wasserstoffstrome erkalten gelassen. Hierauf wurde das Chlorcalciumrohr, nachdem es wieder mit trockener Luft gefüllt worden war, und auch das Schiffchen, zurückgewogen.

Folgende Tabelle enthält diese Versuche:

Wasserbestimmungen im Wasserstoffstrome.

II.	0,1890 g Substanz ergaben: 0,0140 g Wasser	= 7,4 % OH^2
	0,1720 g Substanz ergaben: 0,0050 g Wasser	= 8,7 % OH^2
	0,2160 g Substanz ergaben: 0,0240 g Wasser	= 11,1 % OH^2

Da auch diese Methode Zahlen ergibt, die untereinander verschieden sind, so stammt der Gehalt an Wasser wahrscheinlich aus einem kleinen Quantum Borsäure, das dem Bor beigemengt ist. Ich laugte, um dies zu versuchen, eine im Wasserstoffstrome geglühte Partie mit siedendem Wasser aus und stellte das Filtrat unter eine Glocke über Schwefelsäure. Es erschienen nach einiger Zeit in der That Kryställchen von Borsäure.

XI. Folgerung aus diesen Versuchen.

Aus meinen Versuchen über Borwasserstoff geht hervor, dass das bei der Reduktion von Borsäure durch Natrium erhaltene amorphe Bor so gut wie das mittels Kalium dargestellte in der That, wie Reinitzer gefunden hat, wasserstoffhaltig ist. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die Wasserstoffverbindung ein fester Körper ist, der aber leider von überschüssigem Bor kaum getrennt werden kann.

Die Eigenschaft des ungeglühten Bors, durch das Filter zu laufen, bietet hierzu keinen Anhaltspunkt; dies beweist die Uebereinstimmung der gefundenen Gehalte an Wasserstoff, der durch das Filter gelaufenen Substanz (II) mit der auf demselben zurückgebliebenen (B) untereinander und mit der durch Filtration ungetrennten (I) die ich zur Vergleichung hier zusammenstelle.

Gehalt an Wasserstoff:

I	3,01 %	3,2 %
B	3,2	—
II	3,09	3,01.

XII. Ueber die Reduktion von Kohlensäure durch amorphes Bor.

Bei den Bestimmungen des Wasserstoffgehaltes von ungeglühtem, amorphem Bor, welche im Kohlensäurestrom vorgenommen worden waren, bemerkte ich die Eigentümlichkeit, dass die Substanz nach dem Glühen meistens nicht unbeträchtlich an Gewicht zugenommen hatte. Es wogen nämlich:

	vor dem Glühen:	nach dem Glühen:
B	0,1479 g	0,1829 g
I	0,1445 g	0,1605 g
	0,1468 g	0,1703 g
II	0,1503 g	0,1553 g
	0,1438 g	0,1498 g

Da nun amorphes Bor die Eigenschaft hat, kohlensaure Alkalien, unter Ausscheidung von Kohle, sogar unter Feuererscheinung zu zersetzen, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass dasselbe auch auf die freie Kohlensäure eingewirkt haben könnte.

Um dies nachzuweisen, wurde folgender Versuch angestellt. Aus einem Gasometer, der mit reiner Kohlensäure gefüllt war, wurde dieselbe, sorgfältig getrocknet, über glühendes blankes Kupfer geleitet, um etwaigen Sauerstoff daraus zu entfernen, und gelangte, nachdem sie nochmals durch ein Chlorcalciumrohr gestrichen war, von da aus in das Rohr, in welchem sich die gewogene Substanz befand. An dies Rohr war noch ein Gasleitungsrohr angebracht.

Zu diesem Versuche wurde amorphes schon geglühtes Bor angewandt.

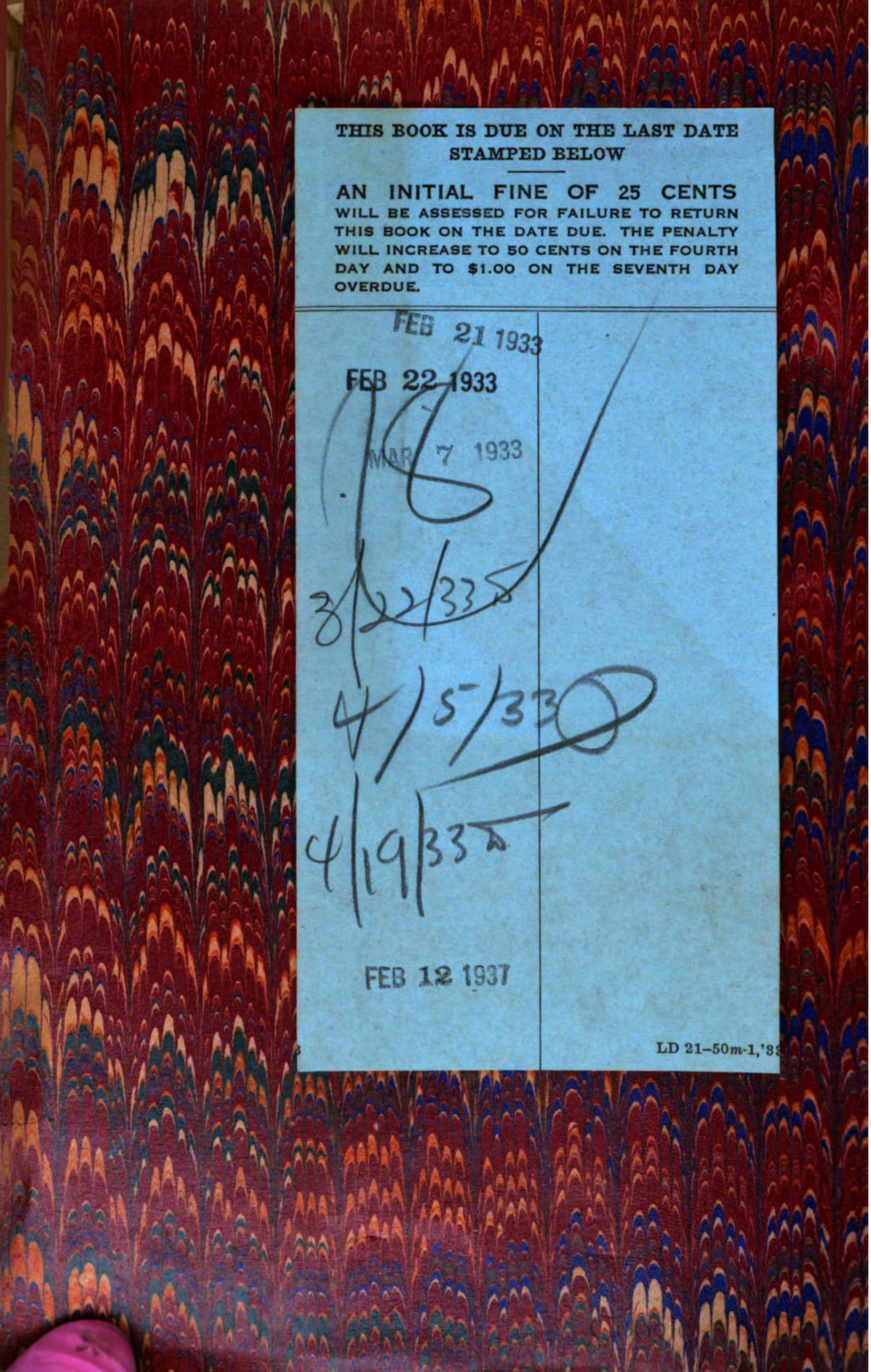
Nachdem der Apparat mit sauerstofffreier Kohlensäure vollständig gefüllt war, wurde das Schiffchen zum Glühen erhitzt. Nach zweistündiger Dauer des Versuches wurde es im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. 0,1575 g Substanz wogen nach dem Glühen 0,1820 g.

Das amorphe, geglühte Bor hatte also im Kohlensäurestrom durch Glühen beträchtlich an Gewicht zugenommen, d. h. es zersetzte die Kohlensäure unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Borsäure.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Jena auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geh. Hofrath Professor Dr. A. Geuther ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer für die treue Berathung und Aneiferung, die er mir stets in so warmer und liebenswürdiger Weise zu Theil werden liess, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.







FEB 22 1933
MAR 8 193
MAR 22 1933
APR 5 1933
APR 19 1933
FEB 12 1937
Aitken
APR 19 1933
APR 19 1933
APR 19 1933
APR 19 1933
APR 19 1933
JAN 29 1937
YD00013
42608
AC831
J4
v.13
UNIVE
RARY

